



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 250 911 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
23.10.2002 Patentblatt 2002/43

(51) Int Cl.7: **A61K 7/13**

(21) Anmeldenummer: **02008218.6**

(22) Anmeldetag: **18.04.2002**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(71) Anmelder: **GOLDWELL GmbH**
64280 Darmstadt (DE)

(72) Erfinder: **Lorenz, Heribert**
64401 Gross-Bieberau (DE)

(30) Priorität: **18.04.2001 DE 10118891**

(54) **Haarfärbemittel**

(57) Die Haarfärbung wird wesentlich intensiviert, wenn man einem Mittel zum Färben von menschlichen Haaren, enthaltend mindestens ein Oxidationsfarbstoffvorprodukt, ausgewählt aus Tetraaminopyrimidinen, Triaminohydroxypyrimidinen, Diaminomono- und -dihydroxypyrimidinen und/oder Aminotriazinen und deren

wasserlöslichen Salzen und vorzugsweise mindestens eine Kupplersubstanz in wässriger Grundlage 0,01 bis 10 Gew.-% Dihydroxyaceton, berechnet auf die Gesamtzusammensetzung des Mittels, zusetzt.

EP 1 250 911 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Haarfärbemittel auf Basis eines mit Peroxid reagierenden Oxidationsfarbstoff-Systems, das dauerhafte intensive Farbtöne liefert, die entweder als solche angewandt werden, oder, in Kombination mit weiteren Entwickler- und/oder Kupplersubstanzen, zur Erzielung weiterer Farbnuancen benutzt werden können.

[0002] Die nach wie vor in Haarfärbemitteln meist eingesetzten Entwicklersubstanzen sind 1,4-Diaminobenzol (p-Phenylendiamin) und 1-Methyl-2,5-diaminobenzol (p-Toluyldiamin). Die Verwendung dieser Substanzen wird den farbtechnischen Wünschen der Anwender zwar weitgehend gerecht, es gibt jedoch immer noch Farbnuancen, die dadurch nicht voll erreicht bzw. noch intensiviert werden können.

Auch Tetraaminopyrimidine, insbesondere 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin und Triaminohydroxypyrimidine sowie Dihydroxydiaminopyrimidine (vgl. EP 0 467 026 A1) sind bereits als Entwicklersubstanzen für Haarfärbemittel vorgeschlagen und eingesetzt worden.

Selbst dadurch bleiben jedoch noch farbtechnische Wünsche offen.

[0003] Die Erfindung geht daher von der Aufgabenstellung aus, ein Haarfärbemittel zu schaffen, das zur Herstellung einer großen Anzahl von Farbtönen geeignet ist und vor allem eine besonders intensive glänzende Färbung bewirkt.

[0004] Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß ein solches Haarfärbemittel mindestens ein mit Peroxid reagierendes Oxidationsfarbstoffvorprodukt enthält, das ausgewählt ist aus Tetraaminopyrimidinen, Triaminohydroxypyrimidinen, Diaminomono- und -dihydroxypyrimidinen und/oder Aminotriazinen bzw. deren wasserlöslichen Salzen, in wäßriger Grundlage vorliegt, und 0,01 bis 10 Gew.-% Dihydroxyaceton, berechnet auf die Gesamtzusammensetzung des Mittels, enthält.

[0005] Geeignete Tetraaminopyrimidine sind insbesondere 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin und dessen niedere Alkylderivate; geeignete Triaminohydroxypyrimidine sind z.B. 4-Hydroxy-2,5,6-tetraaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin und 5-Hydroxy-2,4,6-triaminopyrimidin; geeignete Mono- und Diaminodihydroxypyrimidine sind beispielsweise 2,6-Dihydroxy-4,5-diaminopyrimidin, 2,4-Diamino-6-hydroxypyrimidin oder 4,6-Dihydroxy-2,5-diaminopyrimidin bzw. deren wasserlösliche Salze; ein bevorzugtes aminosubstituiertes Triazin ist das 2,4-Diamino-1,3,5-triazin.

Vorzugsweise enthält das erfindungsgemäße Mittel mindestens eine Kupplersubstanz, die ausgewählt sein kann aus Resorcin, 2-Methylresorcin, 4-Chlorresorcin, 2-Amino-4-chlorphenol, 5-Amino-4-methoxy-2-methylphenol, 2-Amino-phenol, 3-Aminophenol, 1-Methyl-2-hydroxy-4-aminobenzol, 3-N,N-Dimethylaminophenol, 2,6-Dihydroxy-3,5-dimethoxy-4-aminopyridin, 5-Amino-3-methylphenol, 6-Amino-3-methylphenol, 3-Amino-2-methylamino-6-methoxy-4-aminopyridin, 2-Amino-3-hydroxypyridin, 2-Dimethylamino-5-aminopyridin, 2,6-Diaminopyridin, 1,3-Diaminobenzol, 1-Amino-3-(2'-hydroxyethylamino)benzol, 1-Amino-3-[bis(2'-hydroxyethyl)amino]benzol, α -Naphthol, 4,6-Dichlorresorcin, 1,3-Diaminotoluol, 1-Hydroxynaphthalin, 4-Hydroxy-1,2-methyldioxybenzol, 1,5-Dihydroxynaphthalin, 1,6-Dihydroxynaphthalin, 1,7-Dihydroxynaphthalin, 2,7-Dihydroxynaphthalin, 1-Hydroxy-2-methylnaphthalin, 4-Hydroxy-1,2-methyldioxybenzol, 2,4-Diamino-3-chlorphenol, 5-Amino-2-methoxyphenol und/oder 1-Methoxy-2-amino-4-(2'-hydroxyethylamino)benzol bzw. deren wasserlöslichen Salzen.

Damit soll jedoch der Zusatz weiterer Entwickler- und Kupplersubstanzen keineswegs ausgeschlossen sein.

Bei Anwendung dieser Zusammensetzungen auf Basis einer üblichen Grundlage werden nach der Oxidation mit Peroxid sehr ausdrucksvolle, intensive, dauerhafte Haarfärbungen erhalten, die durch Zusatz entsprechender weiterer Entwickler- und Kupplersubstanzen noch zu anderen Farbnuancen variiert werden können.

Auch die zusätzliche Mitverwendung weiterer, an sich bekannter Entwicklersubstanzen ist möglich. Es sind hierbei insbesondere noch substituierte p-Phenylendiamine wie 2,5-Diaminotoluol, 2-n-Propyl- bzw. 2-Ethyl-p-phenylendiamin, 2,6-Dimethyl-p-phenylendiamin, 2-(2,5-Diaminophenyl)ethanol, 1-Amino-4-bis-(2'-hydroxyethyl)aminobenzol, 2-(2-Hydroxyethylamino)-5-amino-toluol, 4,4'-Diaminodiphenylamin, 4-Aminodiphenylamin, 2-Amino-5-N,N-diethylaminotoluol, 4-Amino-N-ethyl-N-isopropylanilin, 2-Chlor-p-phenylendiamin, 1- β -Hydroxyethyl-2,5-diamino-4-chlorbenzol, 1- β -Hydroxyethyl-2,5-diamino-4-methylbenzol, 2-Methoxy-p-phenylendiamin, N,N-Diethyl-p-phenylendiamin, 1-Amino-4- β -methoxyethylaminobenzol, 1-Dimethylamino-4-aminobenzol, 1-Hydroxy-2,5-diamino-4-methylbenzol, 1-Hydroxymethyl-2,5-diaminobenzol, 1,3-Dimethyl-2,5-diaminobenzol, 1,4-Diaminoisopropylbenzol und/oder 1-Amino-4- β -hydroxypropylaminobenzol, Pyrazol und dessen Derivate wie 1-Hydroxyethyl-4,5-diaminopyrazol, 3,4-Diamino-5-hydroxypyrazol, 3,5-Diaminopyrazol, 3,5-Diamino-pyrazol-1-carboxamid, 3-Amino-5-hydroxypyrazol, 1-Phenyl-2-methylpyrazol, 1-Phenyl-3-methylpyrazol-5-on, 3,5-Dimethylpyrazol, 3,5-Dimethylpyrazol-1-methanol, 3,5-Diamino-1,2,4-triazol, 2-Aminophenol, 4-Aminophenol und dessen Derivate wie 4-Amino-3-methylphenol, 2-Chlor-4-aminophenol, 2,6-Dichlor-4-aminophenol, 2,4-Diaminophenol, 2,6-Dibrom-4-aminophenol, 5-Aminosalicylsäure und/oder 1,2,4-Triaminobenzol bzw. deren wasserlösliche Salze zu erwähnen.

[0006] Die Gesamtkonzentration der Entwicklersubstanzen liegt üblicherweise zwischen etwa 0,05 und 5 %, vorzugsweise 0,1 und 4 %, insbesondere 0,25 bis 0,5 % und 2,5 bis 3 % Gew.-% der Gesamtzusammensetzung des Haarfärbemittels (ohne Oxidationsmittel), wobei sich die Angaben jeweils auf den Anteil an freier Base beziehen.

[0007] Das bevorzugte Gewichtsverhältnis der genannten Entwicklersubstanzen zu den weiteren Entwickler- und

Kupplersubstanzen liegt dabei zwischen etwa 1 : 8 bis 8 : 1, vorzugsweise etwa 1 : 5 bis 5 : 1, insbesondere 1 : 2 bis 2 : 1.

[0008] Die Kupplersubstanz(en) als Reaktionspartner der Entwicklersubstanz(en) liegen in den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln etwa im gleichen molaren Anteil wie die Entwicklersubstanzen vor, d. h., also in Mengen von 0,01 bis 5,0 %, vorzugsweise 0,05 bis 4 %, insbesondere 0,1 bis 3 Gew.-% der Gesamtzusammensetzung (ohne Oxidationsmittel), wobei sich die Angaben jeweils auf den Anteil an freier Base beziehen. Der Anteil an Dihydroxyaceton liegt vorzugsweise bei etwa 0,05 bis 5, vor allem 0,25 bis 2,5, insbesondere bei etwa 0,5 bis 2 Gew.-% des Färbemittels (ohne Oxidationsmittelzusammensetzung).

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können erwünschtenfalls auch sogenannte Nuanceure zur Feineinstellung des gewünschten Farbtones, insbesondere auch direktziehende Farbstoffe, enthalten.

Solche Nuanceure sind beispielsweise Nitrofarbstoffe wie 2-Amino-4,6-dinitrophenol, 2-Amino-4-nitrophenol, 2-Amino-6-chlor-4-nitrophenol, etc., vorzugsweise in Mengen von etwa 0,05 bis 2,5%, insbesondere 0,1 bis 1 % Gew.-% der Farbzusammensetzung (ohne Oxidationsmittel).

[0009] Die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel können die in solchen Mitteln üblichen Grund- und Zusatzstoffe, Konditioniermittel, etc. enthalten, die dem Fachmann aus dem Stand der Technik bekannt und beispielsweise in der Monographie von K. Schrader, "Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika", 2. Aufl. (Hüthig Buch Verlag, Heidelberg, 1989), S. 782 bis 815, beschrieben sind. Sie können als Lösungen, Cremes, Gele oder auch in Form von Aerosol-Präparaten vorliegen; geeignete Trägermaterial-Zusammensetzungen sind aus dem Stand der Technik hinreichend bekannt.

Zur Applikation wird das erfindungsgemäße Oxidationsfarbstoff-Vorprodukt mit einem Oxidationsmittel vermischt. Bevorzugtes Oxidationsmittel ist Wasserstoffperoxid, beispielsweise in 2- bis 12-prozentiger Konzentration.

Es können jedoch auch andere Peroxide wie Harnstoffperoxid und Melaminperoxid eingesetzt werden.

Alternativ zur Peroxidoxidation kann auch eine Luftoxidation vorgenommen werden, beispielsweise, indem eine ein Oxidationsfarbstoffvorprodukt enthaltende Zusammensetzung als Aerosolschaum auf das Haar aufgebracht und dort für etwa 15 bis 30 Minuten einwirken gelassen wird.

Der pH-Wert des applikationsfertigen Haarfärbemittels, d. h. nach Vermischung mit Peroxid, kann sowohl im schwach sauren, z.B. einem Bereich von 5,5 bis 6,9, im neutralen als auch im alkalischen Bereich, d. h. zwischen pH 7,1 und 11 liegen.

[0010] Im folgenden werden verschiedene Ausführungsbeispiele zur Erläuterung der Erfindung gegeben.

Grundlage	
Stearylalkohol	8,0 (Gew.-%)
Kokosfettsäuremonoethanolamid	4,5
1,2-Propandiolmono/distearat	1,3
Kokosfettalkoholpolyglykolether	4,0
Natriumlaurylsulfat	1,0
Ölsäure	2,0
1,2-Propandiol	1,5
Na-EDTA	0,5
Natriumsulfit	1,0
Eiweißhydrolysat	0,5
Ascorbinsäure	0,2
Parfum	0,4
Ammoniak, 25%ig	1,0
Ammoniumchlorid	0,5
Panthenol	0,8
Wasser	ad 100,00

[0011] Die erfindungsgemäßen Oxidationsfarbstoff-Kombinationen und Dihydroxyaceton wurden, unter entsprechender Verringerung des Wassergehalts, in diese Grundlage eingearbeitet.

[0012] Die Ausfärbungen erfolgten jeweils an Woll-Läppchen und Strähnen aus gebleichtem Menschenhaar, durch Aufbringen einer 1:1-Mischung aus Farbstoff-Vorprodukt und 6%iger Wasserstoffperoxid-Lösung (pH-Wert der Mischung: 9,8) und zwanzigminütiger Einwirkung bei Zimmertemperatur, folgendem Auswaschen und Trocknen.

[0013] Es wurden die folgenden Färbungen erzielt:

1.

	1	2	3	4	5	6	7	8
4-Hydroxy-2,5,6-tetraaminopyrimidinsulfat	0,61	0,61	0,61					
2,4,5,6-Tetraaminopyrimidinsulfat				0,53	0,53			0,77
2,4-Diamino-6-hydroxypyrimidin						0,28	0,28	
m-Aminophenol		0,25						
2-Methylresorcin			0,28	0,28				
4-Amino-2-hydroxytoluol					0,27		0,27	0,40
2-Amino-4-hydroxyethylaminoanisolsulfat						0,60		
1-Naphthol	0,32							

Färbeergebnisse:	Ohne Dihydroxyacetone	Mit 0,5% Dihydroxyacetone
1	Blaßviolett	Intensives Grauviolett
2	Rotlila	Intensives Graumagenta
3	Pastellrosa	Intensives Graurosa
4	Mattrot	Intensives Rot
5	Grauviolett	Intensives Blauviolett
6	Beige	Braunbeige
7	Gelbweiß	Orange
8	Rotgrau	Braungrau

2.

In die beschriebene Grundlage wurden die folgenden Oxidationsfarbstoffmischungen jeweils mit und ohne 0,5 Gew.-% Dihydroxyacetone eingebracht und der pH-Wert so eingestellt, daß beim Vermischen mit 2%-iger wäßriger H₂O₂-Lösung im Gewichtsverhältnis 1:1 ein pH-Wert der applikationsfertigen Mischung von 6,8 erreicht wurde. Die Mischungen wurden wiederum jeweils auf Woll-Läppchen und Strähnen aus gebleichtem Menschenhaar aufgebracht, nach 15-minütiger Einwirkung ausgewaschen und getrocknet und die Färbung bewertet. Es wurde folgendes Ergebnis erzielt:

Nr.	1	1a	2	2a
2,4,5,6-Tetraaminopyrimidinsulfat	0,77	0,77	—	—
2,4,-Diamino-1,3,5-triazin	—	—	0,25	0,25
2-Amino-4-hydroxyethylaminoanisolsulfat	0,90	0,90	—	—
4-Amino-2-hydroxytoluol	—	—	0,60	0,60
Dihydroxyacetone	0,50	—	0,50	—
Färbung	Violett		Blau	

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen Nr. 1 und 2 erzielten braunviolette bzw. tiefblaue glänzende, intensive Ausfärbungen, die den blaßvioletten bzw. mattblauen der Zusammensetzungen 1a und 2a deutlich überlegen waren.

Patentansprüche

1. Mittel zum Färben von menschlichen Haaren, enthaltend mindestens ein Oxidationsfarbstoffvorprodukt, ausgewählt aus Tetraaminopyrimidinen, Triaminohydroxypyrimidinen, Diaminomono- und-dihydroxypyrimidinen und/oder Aminotriazinen und deren wasserlöslichen Salzen in wäßriger Grundlage, **gekennzeichnet durch** einen

EP 1 250 911 A1

Gehalt an 0,01 bis 10 Gew.-% Dihydroxyaceton, berechnet auf die Gesamtzusammensetzung des Mittels.

2. Mittel nach Anspruch 1, enthaltend 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin und/oder dessen wasserlösliche Salze.

3. Mittel nach Anspruch 1, enthaltend 4-Hydroxy-2,5,6-tetraaminopyrimidinsulfat und/oder dessen wasserlösliche Salze.

4. Mittel nach Anspruch 1, enthaltend 2,4-Diamino-6-hydroxypyrimidin und/oder dessen wasserlösliche Salze.

5. Mittel nach Anspruch 1, enthaltend 2,4-Diamino-1,3,5-triazin.

6. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, enthaltend zusätzlich eine Kupplersubstanz.

7. Mittel nach Anspruch 6, enthaltend mindestens eine Kupplersubstanz, ausgewählt aus Resorcin, 2-Methylresorcin, 4-Chlorresorcin, 2-Amino-4-chlorphenol, 5-Amino-4-methoxy-2-methylphenol, 2-Aminophenol, 3-Aminophenol, 1-Methyl-2-hydroxy-4-aminobenzol, 3-N,N-Dimethylaminophenol, 2,6-Dihydroxy-3,5-dimethoxypyridin, 5-Amino-3-methylphenol, 6-Amino-3-methylphenol, 3-Amino-2-methylamino-6-methoxypyridin, 2-Amino-3-hydroxypyridin, 5-Amino-2-methoxyphenol, 2-Dimethylamino-5-aminopyridin, 2,6-Diaminopyridin, 1,3-Diaminobenzol, 1-Amino-3-(2'-hydroxyethylamino)benzol, 1-Amino-3-[bis(2'-hydroxyethyl)amino]benzol, α -Naphthol, 4,6-Dichlorresorcin, 1,3-Diaminotoluol, 1-Hydroxynaphthalin, 4-Hydroxy-1,2-methylenedioxybenzol, 1,5-Dihydroxynaphthalin, 1,6-Dihydroxynaphthalin, 1,7-Dihydroxynaphthalin, 2,7-Dihydroxynaphthalin, 1-Hydroxy-2-methylnaphthalin, 2,4-Diamino-3-chlorphenol und/oder 1-Methoxy-2-amino-4-(2'-hydroxyethylamino)benzol bzw. deren wasserlöslichen Salzen.

8. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, **gekennzeichnet durch** einen Gehalt an 0,05 bis 5 Gew.-% Dihydroxyaceton, berechnet auf die Gesamtzusammensetzung.

9. Verwendung von Dihydroxyaceton in Haarfärbemitteln auf Basis mindestens eines Oxidationsfarbstoffvorprodukts, ausgewählt aus Tetraaminopyrimidinen, Triaminohydroxypyrimidinen, Diaminomono- und -dihydroxypyrimidinen und/oder Aminotriazinen bzw. deren wasserlöslichen Salzen.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 02 00 8218

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	WO 96 09807 A (HENKEL KGAA ;HOEFFKES HORST (DE); MOELLER HINRICH (DE)) 4. April 1996 (1996-04-04) * Seite 1, Absatz 2 * * Seite 3, Absatz 3 * * Seite 5, Absatz 2 * * Seite 6, Absätze 3,4; Tabelle 5 *	1-9	A61K7/13
X	EP 0 685 226 A (OREAL) 6. Dezember 1995 (1995-12-06) * Seite 1, Absatz 1; Beispiel 2 *	1,8,9	
X	DE 198 08 066 A (BEIERSDORF AG) 9. September 1999 (1999-09-09) * Seite 6, Zeile 51 - Zeile 52; Ansprüche 1,6; Beispiel 1 *	1,8,9	
P,X	EP 1 092 415 A (BEIERSDORF AG) 18. April 2001 (2001-04-18) * Beispiele 6,7 *	1,8,9	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			A61K
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort MÜNCHEN		Abschlußdatum der Recherche 20. August 2002	Prüfer Bertrand, F
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 02 00 8218

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

20-08-2002

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9609807	A	04-04-1996	DE	4434494 A1	28-03-1996
			WO	9609807 A1	04-04-1996
EP 0685226	A	06-12-1995	FR	2720636 A1	08-12-1995
			AU	665499 A1	04-01-1996
			CA	2150775 A1	04-12-1995
			DE	69511621 D1	30-09-1999
			DE	69511621 T2	09-12-1999
			EP	0685226 A1	06-12-1995
			ES	2138161 T3	01-01-2000
			JP	2723484 B2	09-03-1998
			JP	7330566 A	19-12-1995
			US	5605678 A	25-02-1997
DE 19808066	A	09-09-1999	DE	19808066 A1	09-09-1999
EP 1092415	A	18-04-2001	DE	19949826 A1	19-04-2001
			EP	1092415 A2	18-04-2001
			JP	2001114639 A	24-04-2001

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82